

# 新奇箱型電子受容性分子を用いた 光誘起電子移動の実現

秋 山 みどり<sup>\*1</sup>      山 方      啓<sup>\*2</sup>

## Photoinduced Electron Transfer Employing a Novel Cubic Electron-accepting Molecule

Midori AKIYAMA<sup>\*1</sup> and Akira YAMAKATA<sup>\*2</sup>

Perfluorocubane accepts an electron into its cage, attributed to a stabilized vacant orbital derived from eight  $\sigma^*$  orbitals of C-F bonds. This stands in stark contrast to common  $\pi$ -conjugated electron acceptors, which usually host electrons on their molecular surfaces. In the present work, photo-induced electron transfer (PET) employing perfluorocubane as an electron acceptor was investigated. PET was observed with fluorene as a donor, as confirmed by transient absorption measurements.

### 1. 背景・目的

フッ素は電気陰性度が最大の元素であるが、単純なフッ化物であるテトラフルオロメタンの電子親和力は小さい<sup>1</sup>。これは C-F 結合を形成している  $\sigma$  軌道がフッ素側に偏っており F 上の電子密度が大きく、これ以上新たな電子を捕捉することはできないからである。箱型構造の分子であるペルフルオロキュバンは、全原子の中で最も電気陰性であるフッ素の影響で C-F 結合の  $\sigma^*$  軌道が炭素側に大きく張り出している。このため箱の内側で  $\sigma^*$  軌道の重なりが生じ、最低空軌道のエネルギーが低下すると理論的に予測されていた (図 1)<sup>2</sup>。秋山は 2019 年度スカラー研究において全フッ素化キュバンを合成し、その電子受容性を実証した<sup>3</sup>。電子受容性分子 (アクセプター) は、有機太陽電池や有機発光素子といった機能性材料の設計において重要な役割を果たす。特に、電子供与性分子 (ドナー) とアクセプターの間で起こる光誘起電子移動および逆電子移動は、これらの機能発現に関わる重要な素過程である。これまでアクセプターの設計指針は、 $\pi$  共役により形成されたエネルギー準位の低い LUMO で電子を受け取り安定化するものであった。これに対して全フッ素化キュバンは、全く違う仕組みで電子を受容する新しいアクセプターといえる。そこで本研究では、全フッ素化キュバンをアクセプターとして用いた光誘起電子移動を実現し、この現象について基礎学術的知見を得ることを目的とした。

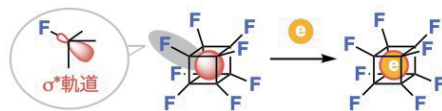


図 1 全フッ素化キュバンの電子受容。

想定している光誘起電子移動過程を図 2 に示す。まずドナー (D) が光励起され、この一重項励起状態からアクセプター (A) への電子移動が起きて電荷分離状態を形成する。電荷分離状態は一定の寿命をもち、逆電子移動を起こして基底状態へ戻る。この一連の過程を解明するためには、それぞれの段階で生じる非常に寿命が短い化学種を観測する必要がある。山方は分光光学の専門家であり、特にフェムト秒時間分解紫外中赤外分光計測のためのレーザーシステムを保有する。これを用いると、吸収波長範囲 400 nm ~ 10  $\mu$ m, 時間分解能 90 fs ~ 1 s の過渡種を観測できる<sup>4</sup>。そこで本研究では、有機化学の専門家である秋山と分光光学の専門家である山方が協力して、全フッ素化キュバンとドナーとの間の光誘起電子移動を対象とした共同研究を開始した。段階的な 3 つの目標を設定した：①ドナー励起状態の減衰加速から電子移動を確認、②電荷分離状態の生成および消失の観測、③電子移動パラメータの決定と特徴の解明である。

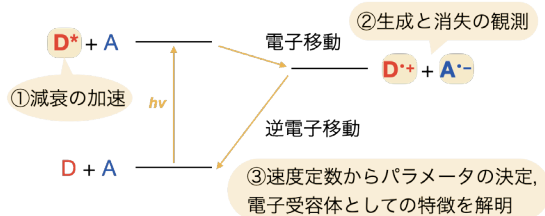


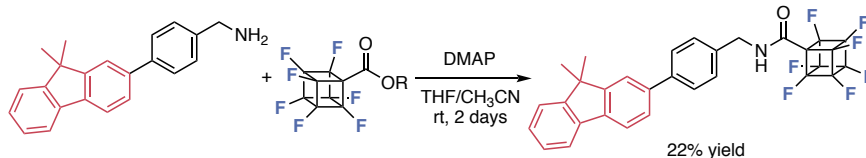
図 2 光誘起電子移動過程および本研究の目標。

## 2. 分子間光誘起電子移動の観測

光誘起電子移動を観測するためには、適切なドナーとアクセプターの組み合わせを選ぶことが肝要である。(1)ドナーを選択的に励起するため、吸収波長が全フッ素化キュバンより低エネルギーであること、(2)生成する過渡種（一重項励起状態およびラジカルカチオン）の吸収波長が全フッ素化キュバン由来の過渡種（ラジカルアニオン）の吸収波長と重ならないこと、(3)励起状態およびラジカルカチオン状態で副反応を起こさないこと、の3つの条件から、9,9-ジメチルフルオレンをドナーとして選定した。全フッ素化キュバンと9,9-ジメチルフルオレンの混合溶液に305 nmの光を照射して過渡吸収測定を行ったところ、700 nmに観測されるドナー励起状態の減衰速度は $3.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ と、ドナーのみを励起した時( $2.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )と比べて一桁速くなった。この結果はドナー励起状態から全フッ素化キュバンへの電子移動を強く示唆するものである（目標①の達成）。

## 3. 分子内光誘起電子移動および電荷分離の観測

前項で光誘起電子移動を起こす適切なドナーが見つかったため、これを用いて分子内光誘起電子移動を検討した。ドナーとアクセプターを共有結合で連結することで、電子移動効率の向上が見込めるだけでなく、ドナー・アクセプター間距離が規定されるため電子移動パラメータが決定できる。式1に従い、9,9-ジメチルフルオレンを含むアミンとヘプタフルオロキニリンエスチルの縮合反応によって、連結分子を合成した。比較対象として、ヘプタフルオロキニリンの代わりにフッ素化されていないキュバンを含む連結分子も合わせて合成した。



式1 ドナー・アクセプター連結分子の合成。

電荷分離状態が生成すれば、ドナーラジカルカチオンおよびアクセプターラジカルアニオンが観測される。これらの化学種についてTD-DFT計算(B3LYP/6-31+G(d))によって吸収波長を予測すると、それぞれ750~860 nm, 460および525 nmとなった。連結分子のベンゾニトリル溶液における過渡吸収測定の解析結果を図3に示す。580 nmに観測されるドナーの励起状態寿命は78 psとなり、分子間電子移動よりも一桁大きい速度で電子移動が起こることが示唆された。その後、460 nm, 550 nm, 800 nm以降にピークトップをもつ過渡種が505 psの寿命で観測された。この波形はTD-DFT計算の結果と矛盾がなく、電荷分離状態であると考えられる（目標②の達成）。同様の実験を異なる極性の溶媒で行ったところ、これらの過渡種の寿命が変化することが明らかとなった。今後、それぞれの溶媒中で電気化学測定を行い、電子移動に伴うギブスエネルギー変化を求める。さらに、得られた速度定数とマーカスの式を用いてフィッティングを行い、再配列エネルギーや電子カップリングのパラメータを決定することで、全フッ素化キュバンの電子アクセプターとしての特性を解明することを目指す（目標③：進行中）。

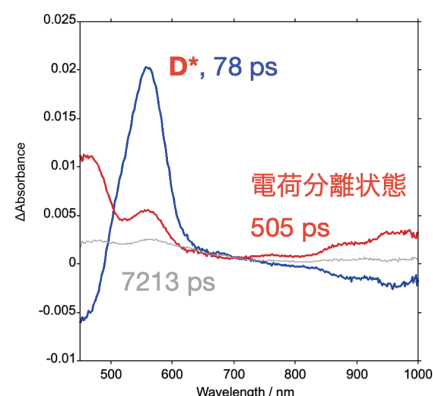


図3 連結分子の過渡吸収スペクトル。

## 4. まとめと展望

本共同研究によって、新しい電子アクセプターである全フッ素化キュバンを用いた光誘起電子移動を実現し、観測することに成功した。この成果は、フッ素化合物の合成を得意とする秋山と、単寿命化学種の観測を得意とする山方の協力により初めて達成された。今後は、全フッ素化キュバンのアクセプターとしての特徴を解明し、これを活かした材料応用への展開が望まれる。

## REFERENCES

- 1) S. M. Spyrou, I. Sauers and L. G. Christophorou, *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 7200-7216.
- 2) K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 983-988.
- 3) M. Sugiyama, M. Akiyama, Y. Yonezawa, K. Komaguchi, M. Higashi, K. Nozaki and T. Okazoe, *Science*, **377** (2022) 756-759.
- 4) A. Yamakata, K. Kato, T. Urakami, S. Tsujimura, K. Murayama, M. Higashi, H. Sato, Y. Kobori, T. Umeyama and H. Imahori, *Chem. Sci.*, **00** (2024) 1-9.